

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : 55-158322

(43) Date of publication of application : 09.12.1980

(51) Int.CI. D01F 6/38  
D01F 6/32

(21) Application number : 54-063068

(71) Applicant : KANEKA FUCHI CHEM IND CO LTD

(22) Date of filing : 21.05.1979

(72) Inventor : YOKO MASAHIKO

KUBOTA ATSUE

NISHI NOBUYUKI

SAKATA MITSUYA

KURIOKA SHUNICHIRO

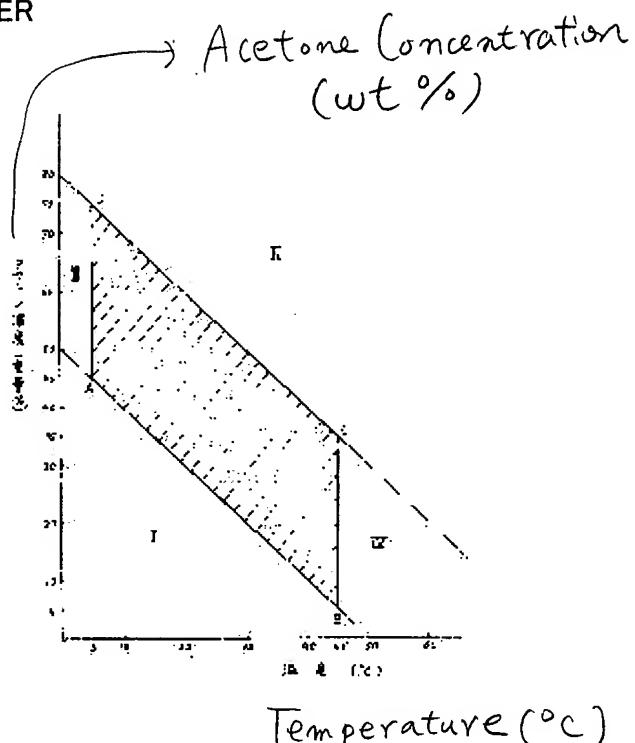
## (54) PRODUCTION OF ACRYLONITRILE SYNTHETIC FIBER

### (57) Abstract:

**PURPOSE:** A spinning dope of specifically composed acrylonitrile copolymer in acetone is extruded into an acetone-water coagulation bath under specific conditions, followed by heating and drying, thus producing title fiber for wigs because of its remarkably unevenness on the surface.

**CONSTITUTION:** An acrylonitrile copolymer consisting of 30W55wt% of acrylonitrile, 45W70% of vinyl or vinylidene chloride, and 0.5W5wt% of a hydrophilic olefinic monomer bearing a sulfonic group such as sodium methallylsulfonate is dissolved in acetone to prepare the spinning dope. Meanwhile, the bath temperature and the acetone concentration in the acetone-water coagulation bath is adjusted in the range formed by connecting points A (5° C, 45wt%), B (45° C, 5wt%), C(45° C, 35wt%) and D(5° C, 75wt%) of the rectangular coordinates. The spinning dope is extruded into the coagulation bath and the resulting fiber is dried with humid hot air of higher than 100° C and higher than 60° C in wet-bulb temperature to recovery the transparency.

**EFFECT:** The resultant fiber is excellent in touch and luster.



### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

## ⑫ 特許公報 (B2) 昭60-1401

⑬ Int. Cl. <sup>1</sup>	識別記号	府内整理番号	⑭⑮公告 昭和60年(1985)1月14日
D 01 F 6/40		6791-4L	
6/32		6791-4L	
// D 01 D 5/06	102		
D 02 J 13/00			発明の数 1 (全6頁)

⑯ 発明の名称 アクリロニトリル系合成繊維の製造法

⑰ 特願 昭54-63068 ⑯ 公開 昭55-158322  
 ⑱ 出願 昭54(1979)5月21日 ⑲ 昭55(1980)12月9日

⑳ 発明者 横江 雅章 明石市別所町17番34号  
 ㉑ 発明者 窪田 篤夫 加古川市尾上町口里370-5  
 ㉒ 発明者 西信行 高砂市高砂町沖浜町2-63  
 ㉓ 発明者 坂田 三也 明石市太寺1丁目1-30  
 ㉔ 発明者 栗岡 駿一郎 神戸市須磨区高倉台7丁目5番26-404  
 ㉕ 出願人 鐘淵化学工業株式会社 大阪市北区中之島3丁目2番4号  
 ㉖ 代理人 弁理士 浅野 真一  
 ㉗ 審査官 宮本 晴視  
 ㉘ 参考文献 特開 昭48-55234 (JP, A) 特公 昭45-25861 (JP, B1)  
 特公 昭41-6294 (JP, B1)

1

2

## ㉙ 特許請求の範囲

1 アクリロニトリル30~55重量%と塩化ビニルおよび又は塩化ビニリデン45~70重量%と更にスルホン酸基を有する親水性オレフィン系単量体0~5~5重量%とからなるアセトン可溶のアクリロニトリル系重合体をアセトンに溶解し、得られる紡糸原液を、凝固浴温度及び凝固浴中のアセトン濃度が前者を横軸、後者を縦軸とした直角座標において座標点A (5°C, 45%)、B (45°C, 5%)、C (45°C, 35%)、D (5°C, 75%)を結ぶ直線で囲まれる範囲内の温度及び濃度に調整されたアセトナー水系凝固浴中に紡出し、得られる紡糸糸条を温度100°C以上および湿球温度60°C以上の湿熱風下で乾燥、失透回復を行わせることを特徴とするアクリロニトリル系合成繊維の製造法。

## ㉚ 発明の詳細な説明

本発明は繊維の表面に著しい凹凸を有する新規なアクリロニトリル系合成繊維の製造法に関するものであり、その目的とするところはスタイルビリティ (かつらにした時、種々のスタイルを作ることができる繊維性能) が向上し、かつ風合及び

光沢の改良された新規なかつら用合成繊維工業的に有利に製造することにある。

かつら用合成繊維としては、従来より一般にアクリロニトリル系合成繊維 (以下アクリロニトリルをANと称す) オは塩化ビニル系合成繊維が使用されているが、これらかつら用合成繊維は、その素材によつて得意なかつらのスタイル分野を有し、例えばカーリースタイルに適した合成繊維或はストレートスタイルに適した合成繊維等に分類されており、巾広いスタイルビリティを有する合成繊維は未だ開発されていないのが現状である。

本発明者等は、かかるスタイルビリティを向上し得る合成繊維を種々研究した結果、表面に著しい凹凸を有する新規なAN系合成繊維の製造方法とこの新規なAN系合成繊維がスタイルビリティを向上する機能性を満たすことを見い出し、本発明に到達した。

本発明の方法によつて得られる新規なAN系合成繊維の繊維表面の走査型電子顕微鏡写真 (300倍、150倍) を第1、第2図に示した。一方、通常の湿式紡糸或は溶融紡糸で得られるかつら用合成繊維の繊維表面を第3、第4図に示した。かか

(2)

特公 昭 60-1401

3

るかつら用合成繊維の表面には繊維軸方向に微細な凹凸が認められるが、巨視的にはその表面は平滑であり、本発明の方法によつて得られるAN系合成繊維に認められる節状或はこぶ状の凹凸は認められない。本発明者らはこのような表面に著しい凹凸を有するAN系合成繊維が、繊維間のからみを増大し、製品かつらの品質に極めて特徴ある効果を産みたすることを見い出した。

即ち、スタイルのアレンジ性（構成ファイバーのカットなしにブラシなどで種々のスタイルに変えられる性質）、スタイルの保持性（風や動きでスタイルが乱れない性質）およびさか毛の立ち易さ等を著しく向上させ、かかる諸性質の集約として前記したスタイルバリティを著しく向上させることができる。

更に、一般のかつら用合成繊維では合成繊維特有の光沢およびメリヤス感を改良するために、艶消し剤を添加することが通例であるが、本発明の方法によつて得られる新規なAN系合成繊維はその凹凸によつてドライタッチな風合を与えると共に艶消し剤の添加を要せず、染色したときに深みのある自然な光沢を与えることを見い出した。

本発明の方法によつて得られる新規なAN系合成繊維の凹凸の高さは、凝固浴条件によつて適宜調節可能であるがその凸部縫維径の凹部縫維径に対する比が最大値で1.5～1.05が本発明の目的からすると好ましい。1.05未満の場合は、本発明の目的とするスタイルバリティの向上が少ない。また、1.5をこえる場合は繊維のガサツキ感が過大になり、かつらの縫製工程でのもつれ、糸切れ等トラブルの原因となる上、風合上も好ましくない。

本発明の新規なAN系合成繊維は、以下に示す方法によつて製造することができる。

即ちスルホン酸基を有する親水性オレフィン単量体を0.5～5重量%含有する特定されたAN系共重合体を後記する特定条件下のアセトナー水系凝固浴中に紡出した後、水洗浴中で必要ならば予備延伸を行い、得られた紡糸糸条を温度100°C以上温球温度60°C以上の温熱風で乾燥、失透回復せしめた後、常法の延伸熱処理を行う。

凹凸の発現機構としては定かではないが、AN系共重合体の親水性及び凝固条件の組み合せにより、大きな空孔を有する紡糸糸条を作り、該糸条

を特定の温熱風下で乾燥、失透回復させることにより、糸条の脱溶剤による収縮過程で空孔がつぶされ繊維表面に凹凸が発現するものと思われる。

従来AN系合成繊維の失透改良方法として、スルホン酸基を有する親水性オレフィン単量体を共重合する方法は公知であるが、かかる方法は糸条の緻密化を図るものであつた。

一方、本発明の方法はAN系共重合体の親水性および特定された凝固条件から大きな空孔を有する紡糸糸条を得、その糸条を温度100°C以上温球温度60°C以上で乾燥、失透回復せしめた後、通常の延伸を行うことにより繊維表面に凹凸を有する新規なAN系合成繊維を得るものである。このような方法では紡糸糸条が大きな空孔を有し糸条が

失透回復し難くなるので、通常の湿式紡糸で採用することは極めて困難である。かかる本発明の方法によつて繊維表面に著しい凹凸を有する新規なAN系合成繊維が得られた事は当業界の常識を破る極めて画期的な事実である。以下本発明の方法について更に詳しく述べる。

本発明の実施に當つて有用なAN系共重合体はアセトンに可溶であり、AN30～55重量%と塩化ビニルおよび又は塩化ビニリデン45～70重量%と更にスルホン酸基を有する親水性オレフィン系単量体を0.5～5重量%とを含有するものである。そして該AN共重合体は通常の乳化重合、水系懸濁重合、溶液重合で作り得るが、それ以外の何れの方法で製造しても良い。

用いられるスルホン酸基を有する親水性オレフィン単量体の含有量は0.5～5重量%であり、好ましくは1～3重量%である。0.5重量%未満の含有量では緻密化した紡糸糸条が得られ、該糸条を特定された如何なる乾燥条件を適用しても凹凸を有する繊維が得られない。

また、その含有量が5重量%をこえる場合、本発明の特定条件では紡糸性の低下および繊維の強度低下等機械的性質の低下が認められるので好ましくない。

好適なスルホン酸基を有する親水性オレフィン単量体としては、スチレンスルホン酸、アリルスルホン酸、メタリルスルホン酸、アリルベンゼンスルホン酸、メタクロイルオキシベンゼンスルホン酸、アリルオキシエチルスルホン酸、メタリルオキシエチルスルホン酸、メタリルベンゼンスル

(3)

特公 昭 60-1401

5

6

ホン酸、メタリカルボキシルホン酸等のスルホン酸及びそれらの塩（例えはナトリウム、カリウム、アンモニウム塩）が挙げられる。

次に紡糸条件であるが、該AN系共重合体をアセトンに溶解し紡糸原液となし、水ーアセトン系の凝固浴に紡出される。凝固浴としては、アセトン濃度を縦軸に、温度を横軸とした第5図の直角座標において、座標点A (5%、45%)、B (45°C、5%)、C (45°C、35%)、D (5°C、75%)を結ぶ直線で囲まれる範囲内の温度及びアセトン濃度に調整されたアセトノー水系凝固浴が採用される、即ち、斜線部A、B、C、Dを結ぶ直線で囲まれる範囲内の凝固条件を用いることにより、大きな空孔を有する紡糸糸条が得られ、該糸条を水洗及び必要ならば予備延伸を行つた後、特定された乾燥を行うことにより表面に凹凸を有するAN系合成繊維が得られる。

第5図のIの領域では緻密な糸条が得られ、特定された乾燥条件によつても凹凸は発現しない。またIIの領域では特定された乾燥条件によつて凹凸は発現するが、紡糸性の低下および繊維の機械的性質の低下等が認められ好ましくない。一方、III、IVの領域は凝固浴の温度条件が低温或は高温であり工業的に好ましくない。

凹凸の高さは凝固浴条件を適宜選択することに調節可能である。即ち、第5図で規定された範囲内で温度および濃度条件が線A、Bに近い程凹凸の高さは低くなり、逆にC、Dに近い程凹凸の高さは高くなる。

上記の方法によつて得られた紡糸糸条は、水洗後、必要ならば予備延伸を行い、乾燥される。乾燥条件としては、温度100°Cおよび湿球温度60°C以上の湿熱風下の乾燥方法が適用される。

前記したように、本発明の方法によつて得られる紡糸糸条は通常のAN系合成繊維に比較して大きな空孔を有するため常法の乾熱風下での乾燥では糸条が失透回復し難く、つきの延伸熱処理工程で糸切が多発する。従つて、湿球温度は特に重要であり、60°C以上好ましくは70°C以上が良い。以後、延伸および熱処理を行い目的とする新規なAN系合成繊維を得ることができる。

本発明で重要なことは前記した各製造条件が全て満たされる時の効果を發揮し、一つの条件でも欠けると目的の満足すべき新規なAN系合成繊

維は得られないことである。

なお、本発明の方法によつて得られる新規なAN系合成繊維は、かつら用途以外に、表面に凹凸を有すると云う特性により、従来のAN繊維とは異なる風合を与えると共に、繊維間からみ増により良好な耐ビーリング特性をも兼ね備えている。

以下本発明を実施例により更に詳しく述べる。

#### 10 実施例 1

メタリカルボキシルホン酸ソーダ2重量%、AN50重量%、塩化ビニル48重量%からなるAN系共重合体( $\eta_{sp} = 0.20$ )の23重量%アセトン溶液を紡糸原液となす(比粘度はシクロヘキサン2g/l溶液、30°C)。

この紡糸原液を紡糸速度3m/minで0.3mm $\phi$ ×50孔の紡糸ノズルよりアセトン濃度45重量%および温度25°Cのアセトノー水系の凝固浴中に紡出す。ついで、糸条を40°Cの水洗浴に導き糸条の水洗を行い、150%の予備延伸を行つた後、温度120°Cおよび湿球温度80°Cで乾燥失透回復せしめ、更に250%熱延伸した後、熱処理を行う。

このようにして得られた50デニールのAN系合成繊維は図1に示すように、表面に凹凸を有し、凸部繊維径の凹部繊維径に対する比(以下、凸/凹比と称す)が最大で1.3であつた。

得られたAN系合成繊維で製造されたかつらは、その凹凸によりスタイラビリティの向上したものであつた。

#### 30 実施例 2

メタリカルボキシルホン酸ソーダ2重量%、AN40重量%および塩化ビニリデン58重量%からなるAN系共重合体( $\eta_{sp} = 0.25$ )の22重量%アセトン溶液を紡糸原液となす。この紡糸原液を紡糸速度3.5m/minで0.3mm $\phi$ ×50孔の紡糸ノズルよりアセトン濃度30重量%および温度25°Cのアセトノー水系凝固浴中に紡出す。以下、実施例1と同様にして得られた50デニールのAN系合成繊維は表面に凹凸を有し、凸/凹比の最大値は1.2であつた。

#### 40 実施例 3

スチレンカルボキシルホン酸ソーダ1.5重量%、AN50重量%および塩化ビニル48.5重量%からなるAN系共重合体( $\eta_{sp} = 0.18$ )の25重量%アセトン溶液を紡糸原液となす。この紡糸原液を紡糸速度3

(4)

特公 昭 60-1401

7

$m/min$ で $0.3mm\phi \times 50$ 孔の紡糸ノズルよりアセトン濃度45重量%および温度20°Cのアセトナー水系凝固浴中に紡出する。

以下実施例1と同様にして得られた50デニールのAN系合成繊維は表面に凹凸を有し、凸/凹比の最大値は1.2であった。

## 比較例 1

メタリルスルホン酸ソーダ0.3重量%、AN50重量%および塩化ビニル49.7重量%からなるAN系共重合体( $\eta$ )=0.22)の23重量%アセトン溶液を紡糸原液となし、以下実施例1と同様にして得られたAN系合成繊維は表面に凹凸の発現は認められず種々の凝固浴条件を変更しても同様であった。

## 実施例 4

実施例3の紡糸原液を紡糸速度 $3m/min$ で $0.3mm\phi \times 50$ 孔の紡糸ノズルより、第1表に示した種々のアセトン濃度および温度のアセトナー水系凝固浴中に紡出し、以下実施例1と同様にして得られた50デニールのAN系合成繊維の表面の凹凸状態を第1表に示した。

10  
15

第 1 表

水準	1	2	3	4	5	6	7
アセトン濃度(重量%)	65	50	35	45	50	35	20
温 度 (°C)	10	25	40	20	10	25	40
凸/凹(最大値)	1.3	同左	同左	1.2	1.1	同左	同左
水準	8	9	10	11	12	13	
アセトン濃度(重量%)	40	25	10	70	60	50	
温 度 (°C)	5	20	35	15	25	35	
凸/凹(最大値)	≈1	同左	同左	1.5	同左	同左	
備 考	凹凸は発現しない			紡糸性低下、失透回復困難			

即ち、第5図の斜線部の範囲内の凝固浴条件で繊維表面に凹凸が発現する。そして凹凸の高さは濃度および温度条件が線A、Bに近くなる程低くなる。一方、線A、B以下のIの領域では凹凸の

(4)

8

発現は認められない。また、線C、D以上のIIの領域では凹凸の発現はあるが紡糸性の低下、失透回復の困難さ及び繊維の機械的性質の低下があり好ましくない。

## 5 実施例 5

実施例1の方法で得られた紡糸糸条を第2表に示した乾燥条件にて乾燥を行い、以下実施例1と同様にて50デニールのAN系合成繊維を得た。

第 2 表

水準	1	2	3	4	5
温 度	120	同左	同左	同左	110
湿球温 度	55	65	75	85	80
失透回復状態	失透	回復	同左	同左	同左
凸 / 凹	/	1.3	同左	同左	同左

湿球温度が60°C以下であると失透回復せず、次の延伸熱処理で単糸切れが多発した。湿球温度60°C以上では糸条は失透回復し、目的とするAN系合成繊維が得られた。

## 実施例 6

ステレンスルホン酸ソーダ1.5重量%、AN50重量%および塩化ビニル48.5重量%からなるAN系共重合体( $\eta_{sp}$ =0.18)の25重量%アセトン溶液を紡糸原液となす。この紡糸原液を紡糸速度 $3m/min$ で $0.22mm\phi \times 100$ 孔の紡糸ノズルよりアセトン濃度45重量%および温度20°Cのアセトナー水系凝固浴中に紡出する。ついで糸条を40°Cの水洗浴に導き、糸条の水洗を行い、200%の予備延伸を行った後、温度120°Cおよび湿球温度70°Cで乾燥、失透回復をせしめ、更に300%熱延伸した後、熱処理を行う。

このようにして得られた15デニールのAN系合成繊維は表面に凹凸を有し、凸/凹比が最大で1.2であった。本AN系合成繊維を用いて試作されたカーペットは良好な耐ピーリング性を有していた。

## 図面の簡単な説明

第1~4図は繊維表面の走査型電子顕微鏡写真であり、第1~2図は本発明の方法によって得られる新規なAN系合成繊維の表面(第1図は300倍、第2図は150倍)第3、4図は従来のかつら用合成繊維の表面を示す写真(何れも150倍)である。第5図は本発明に於いて使用するアセトン

(5)

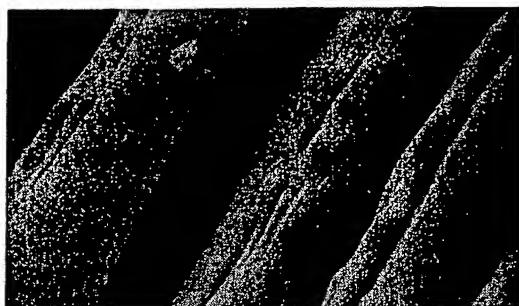
特公 昭 60-1401

9

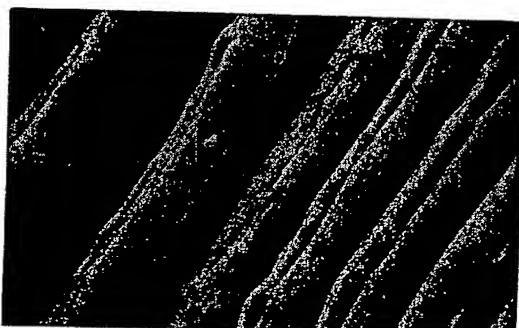
10

—水系凝固浴のアセトン濃度および温度の範囲を 示す説明図である。

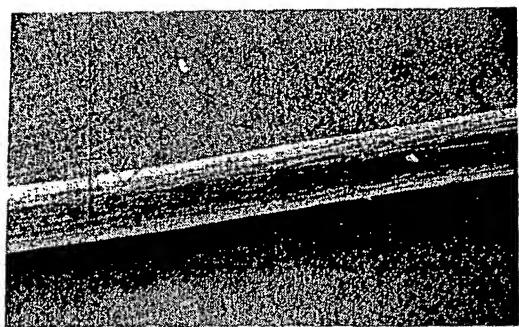
第1図



第2図



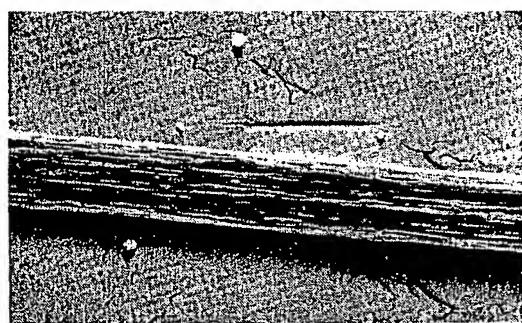
第3図



(6)

特公 昭 60-1401

第4図



第5図

